

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-199345

(43)Date of publication of application : 27.07.1999

(51)Int.Cl. C04B 38/06
B32B 5/18
B32B 15/04
B32B 31/20
// H01G 4/12

(21)Application number : 10-007637

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 19.01.1998

(72)Inventor : KIDO NOBUAKI
SADANOBU JIROU

(54) PRODUCTION OF POROUS LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a densified porous laminate by effectively removing holes in porous films or sheets without causing the deformation by pressurizing and heating.

SOLUTION: Plural porous films or sheets composed of an inorganic substance component and an organic binder component and containing voids accounting for 1-80% of the volume are sandwiched between metal plates. The porous films or sheets in the state are heated up to the melting point or above of the organic binder component under a reduced pressure while being compressed through an elastic body or after compression and heated. The porous films or sheets are preferably composed of 50-95 wt.% inorganic component and 5-50 wt.% organic binder component.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-199345

(43)公開日 平成11年(1999) 7 月27日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 4 B 38/06		C 0 4 B 38/06 J
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18
15/04		15/04 Z
31/20		31/20
// H 0 1 G 4/12	3 6 4	H 0 1 G 4/12 3 6 4
審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 4 頁)		

(21)出願番号 特願平10-7637

(22)出願日 平成10年(1998) 1 月19日

(71)出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 城戸 伸明

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 定延 治朗

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 多孔質積層体の製造方法

(57)【要約】

【課題】 多孔質フィルムまたはシートを、加圧及び加熱による変形を生ぜしめることなく空孔を効率的に除去し、緻密化された多孔質積層体の製造方法を提供すること。

【解決手段】 無機物質成分及び有機結合材成分からなり、かつ空孔率が体積の1～80%を占める多孔質フィルムまたはシートの複数枚を、金属板に挟んだ状態で、減圧下、弾性体を介して圧縮しながら、もしくは圧縮後該有機結合材成分の融点以上に昇温し加熱することを特徴とする多孔質積層体の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機物質成分及び有機結合材成分からなり、かつ空孔率が体積の1～80%を占める多孔質フィルムまたはシートの複数枚を、金属板に挟んだ状態で減圧下、弾性体を介して圧縮しながらもしくは圧縮した後、該有機結合材成分の融点以上に昇温し加熱することを特徴とする多孔質積層体の製造方法。

【請求項2】 多孔質フィルムまたはシートが、無機成分50～95重量%、有機結合材成分5～50重量%からなる請求項1記載の多孔質積層体の製造方法。

【請求項3】 多孔質フィルムまたはシートは、表面に電極パターンが印刷されている請求項1または2記載の多孔質積層体の製造方法。

【請求項4】 有機結合材成分が重量平均分子量40万以上のポリオレフィンである請求項1～3のいずれかに記載の多孔質積層体の製造方法。

【請求項5】 ポリオレフィンがポリエチレン、ポリビニルアルコールおよびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種のポリオレフィンである請求項4記載の多孔質積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は多孔質積層体の製造方法に関し、さらに詳しくは多孔質フィルムまたはシートを、加圧及び加熱により変形することなく空孔を効率的に除去し、緻密化された多孔質積層体の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】 積層セラミックコンデンサー等の厚膜電子部品の製造は、主としてグリーンシートと呼ばれるセラミックスと有機バインダー成分からなるシートを用いて行われる。このシートに電極を印刷し、積層して、脱バインダー、焼成を行なって厚膜電子部品が製造されるが、脱バインダー、焼成前の段階でグリーンシートの積層体を加圧して緻密化することは緻密なセラミックスの焼結体を得る上で重要であり、こうしたグリーンシートの緻密化方法については「セラミック誘電体工学（学献社）」、「セラミックスのプロセステクノロジー（学献社）」等の成書に記載されている。

【0003】 一方、グリーンシートに対しても種々の公知技術がある。特表平4-500835号公報には薄い自立性無機未加工圧縮物が開示されており、フィルムの積層により積層セラミックコンデンサーの製造が可能であることが知られている。ところで、該公表公報に記載されているようなシートのようにその製造において延伸プロセスを経ているものは、十分な熱緩和がなされていない場合には加熱時に収縮するという問題がある。従って、こうしたグリーンシートあるいはその積層体を脱バインダー、焼成する場合そのままでは良好な製造物を得ることができない。しかも、該シートのように多孔質の

ものに対しては、空孔を除去することも必要である。

【0004】 こうしたグリーンシートあるいはその積層体の緻密化処理においては、グリーンシートの緻密化と同時に熱緩和が必要であるが、上記成書等に記載されている等方的なプレス方法では加熱時にグリーンシートが収縮してしまい目的とする成形体を得ることが極めて難しい。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、多孔質フィルムまたはシートから、加圧及び加熱による変形を生ぜしめることなく空孔を効率的に除去し、緻密化された多孔質積層体を製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の有機結合材成分を含有する多孔質フィルムまたはシートを加圧かつ加熱する際、該フィルムまたはシートを金属板に挟み面方向を固定した状態でラバープレスすることが有効なことを見出し本発明に至った。

【0007】 すなわち本発明は、無機物質成分及び有機結合材成分からなり、かつ空孔率が体積の1～80%を占める多孔質フィルムまたはシートの複数枚を、金属板に挟んだ状態で減圧下、弾性体を介して圧縮しながらもしくは圧縮した後、該有機結合材成分の融点以上に昇温し加熱することを特徴とする多孔質積層体の製造方法である。

【0008】 多孔質フィルムまたはシートを構成する無機物質成分としては金属やセラミックスの粉やフィラーといった焼結可能な無機物質をあげることができる。金属としては、金、銀、銅、ニッケル、亜鉛、セラミックスとしては、チタン、アルミ、バリウム、鉛、ジルコニウム、珪素、イットリウム等からなる酸化物セラミックスを例示することができる。

【0009】 有機結合材成分としては、ポリオレフィン、アクリル系樹脂、各種セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂等の高分子物質を挙げることができるが、こうした高分子物質のうち後述のように、特表平4-500835号公報に記載されているようなポリオレフィンが好ましく適用できる。

【0010】 本発明に用いる多孔質フィルムまたはシートはいわゆるグリーンシートと呼ばれるもので、空孔率が体積の1～80%を占める。通常は空孔率60～70%のグリーンシートを好ましく用いることができる。こうした空孔は、湿式、あるいは乾式の成形法によりグリーンシートの製造の際に形成される。こうした空孔のあるグリーンシートの例としては特表平4-500835号公報に記載のフィルムを挙げることができる。

【0011】 この多孔質フィルムまたはシートは無機成分50～95重量%、有機結合材成分が5～50重量%

からなるものが好適である。無機成分の含有量は多いほど好ましいが、有機結合材成分が少なすぎるとシート、その積層体および成形体の強度が不足して好ましくない。より好ましい範囲としては無機成分60～94重量%、有機結合材成分が6～40重量%、より好ましくは無機成分70～93重量%、有機結合材成分が7～30重量%程度である。

【0012】この多孔質フィルムまたはシートの厚さは特に制限はないが、1～100 μ mが好ましい。

【0013】上記多孔質フィルムまたはシートは上記グリーンシートのみからなる物でも良いが、電極パターンが表面に印刷されたものでもよい。かかる電極パターンは当業者にとって公知の電極ペーストをグリーンシートに印刷したものが挙げられる。電極の形成方法としては、例えばスクリーン印刷、転写法等の公知の方法によって形成される。

【0014】本発明においては、グリーンシートと呼ばれる上記多孔質フィルムまたはシートを複数、例えば5層以上積層し、この積層体を金属板に挟んだ状態で加圧圧縮する。圧縮方法としては弾性体を介して被圧縮体に圧力を伝達する構造のいわゆる乾式ラバープレス機を用いた加工方法を挙げることができる。乾式ラバープレス機は、プレス面の少なくとも一方の側が耐熱性ゴムなどの弾性体からなっており、プレス面は被プレス体の反対側の面から液圧加圧する構造となっている。高压容器内の形状は積層したグリーンシートの圧縮に適した構造であることが好ましい。また、こうした高压容器内は真空に脱気できることが好ましい。脱気できない場合には積層体を真空パックすることが必要である。これ以外の設備であっても、本発明の要件を満たす設備の場合には本方法は適用可能である。

【0015】本発明は、上記多孔質フィルムまたはシートを複数枚積層し、この積層体を好ましくは厚さ1～20mmの金属板に挟んだ状態で、好ましくは50mmHg以下の真空下、弾性体を介し、例えば10～500kg/cm²の圧力をかけて圧縮し、該圧縮と同時に又は圧縮後に、加熱することにより該積層体を有機結合材成分の融点以上に昇温し緩和熱処理を行なう。1～20mmの金属板はかかる積層体の収縮を抑制する目的で使用される。これは弾性体を介してプレスする際にかかる積層体は面内方向は固定され実質的に一方方向からのみ圧力を受け、熱が伝達してもかかる積層体が面内で収縮しないようにする効果と、十分な圧力がかかる前にかかる積層体の温度が上昇して収縮することを防ぐ効果がある。この金属板がない場合には、弾性体から等方的な圧力を受けるために熱が伝わった際にかかる積層体が収縮してしまう。金属板としてはかかる積層体を保持できる程度の剛性を有するものであればどんな材質でも良く、ステンレス、スチール、真鍮、等の金属、合金を例示できる。また、金属板との離れをよくするためにかかる積層

体と金属板との間に、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド等の耐熱性フィルムあるいは、耐熱性の良い平滑な紙を使用しても良い。

【0016】本発明におけるプレスは好ましくは50mmHg以下の真空下行われる。50mmHgより大きいと気孔の消失が十分ではなく、緻密な成形体を得ることが困難である。真空度は高いほうが好ましく、40mmHg以下であることがより好ましく、30mmHg以下がさらに好ましい。

【0017】本発明においては、液圧等の流体加圧により弾性体を介して例えば10～500kg/cm²の圧力で上記多孔質フィルムまたはシートからなる積層体を金属板を介して加熱する。圧力が10kg/cm²より低いと該積層体の固定が十分ではなく収縮する可能性が高い。また、500kg/cm²を超えると圧力が高すぎるために積層体のずれや変形が起こりやすくなり好ましくない。圧力としては20～400kg/cm²であることがより好ましく、30～300kg/cm²がさらに好ましい。

【0018】また上記加圧の際、かかる積層体を挟む金属板の温度は60℃以下とすることが、かかる積層体が収縮しにくいので好適である。

【0019】本発明は、上述のように有機結合材成分として重量平均分子量40万以上のポリオレフィンを用いることにより好ましく実施される。重量平均分子量が40万を超えると熔融時に有機成分の流動が起こり、形が変形してしまうし、ポリオレフィン以外では好ましい分子量の重合体を得ることが困難なためである。ポリオレフィンとしてはポリエチレン、ポリビニルアルコール、それらの共重合体、またはそれらの1種以上から選ばれ、分子量が40万以上のものが好ましく、例えばポリエチレンの場合には超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)と呼ばれるものである。

【0020】上記積層体を加熱する温度としては有機結合材成分の融点以上に昇温する必要がある。融点以上に昇温しない場合には有機結合材成分の熱緩和が十分ではなく、有機結合材成分の脱バインダーの際にかかる積層体が収縮し好ましくない。超高分子量ポリエチレンを有機結合材成分として用いた場合には加工方法にも多少依存するが、140～170℃程度に昇温することが好ましい。

【0021】

【発明の効果】本発明によれば、特定の多孔質フィルムまたはシートを用い、これを積層し、積層体を変形させることなく十分な熱緩和と緻密化を実施することが可能であり、各種厚膜電子部品等の製造に有用な成形体を得ることが可能である。

【0022】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明の好ましい態様について記載するが、本発明は実施例のみに限定されるも

のではない。

【0023】〔実施例1〕チタン酸バリウムを主成分とするセラミックス91重量%、超高分子量ポリエチレン9重量%、空孔率60%、155℃での収縮率が縦方向で13%、横方向で45%、厚み23 μ mのシートを、サイズが12cm*12cmの大きさに切り揃え40層積み重ねた。それを、5mm厚のステンレス板で挟みこみ、両方のプレス面がラバーであるプレス機に挿入し、積層体の雰囲気圧を25mmHgとした。その後、積層体を100kg/cm²に加圧した。それと同時に昇温を

開始し20分後には154℃とした。その後、圧力を開放した。得られた成形体は密度3.3g/cm³で、面内での収縮率は縦方向、横方向とも0.2%であった。この成形体を1cm四方に切断し、600℃まで昇温して脱バインダーを行なっても、収縮は0.1%未満であった。

【0024】〔比較例1〕ステンレス板を使用することなく実施例1と同様の操作を行ない154℃まで加熱したところ、得られた成形体は明らかに変形し、面内での縦・横方向とも収縮率は5%以上であった。